

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 10340893
PUBLICATION DATE : 22-12-98

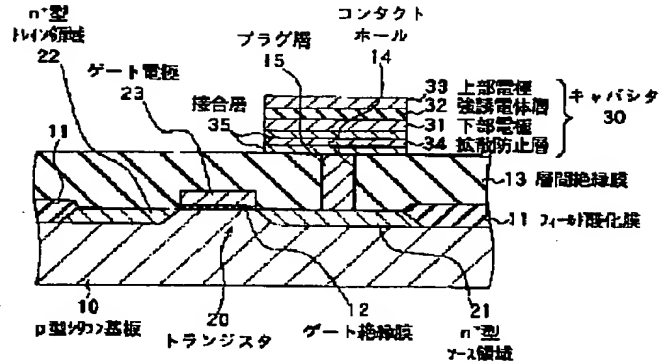
APPLICATION DATE : 09-06-97
APPLICATION NUMBER : 09151200

APPLICANT : SONY CORP;

INVENTOR : KATORI KENJI;

INT.CL. : H01L 21/3065 C23F 4/00 H01L 27/04
H01L 21/822 H01L 27/10 H01L 27/108
H01L 21/8242 H01L 21/8247 H01L
29/788 H01L 29/792

TITLE : METHOD FOR ETCHING ELECTRONIC
THIN-FILM MATERIAL



ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for etching an electronic thin-film material which allows a fine work with a transition metal oxide-contained noble metal, and to enable manufacture of a highly integrated high-dielectric device.

SOLUTION: At least one kind from fluorine, chlorine, bromine, hydrogen bromide, trifluorobromomethane, chlorofluorocarbon, sulfur hexafluoride, nitrogen trifluoride, boron trichloride, and silicon tetrachloride and at least one kind from among helium, neon, argon, krypton, oxygen, and nitrogen are coupled to be used as an etching gas, for etching a transition metal oxide-containing noble metal. A antidiffusion layer 34 or a lower part electrode 31 of a non-volatile memory is formed of the transition metal oxide-containing noble metal, thus a high-integrated ferroelectrics memory is manufactured.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-340893

(43) 公開日 平成10年(1998)12月22日

(51) Int.Cl.⁸ 識別記号

H 0 1 L 21/3065

C 2 3 F 4/00

H 0 1 L 27/04

21/822

27/10

4 5 1

F I

H 0 1 L 21/302

C 2 3 F 4/00

H 0 1 L 27/10

27/04

27/10

F

E

4 5 1

C

6 5 1

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 7 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平9-151200

(22) 出願日 平成9年(1997)6月9日

(71) 出願人 000002185

ソニー株式会社

東京都品川区北品川6丁目7番35号

(72) 発明者 渡部 浩司

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内

(72) 発明者 香取 健二

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内

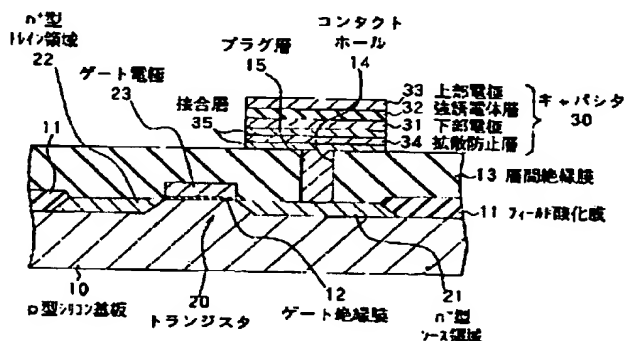
(74) 代理人 弁理士 藤島 洋一郎

(54) 【発明の名称】 電子薄膜材料のエッチング方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 遷移金属酸化物含有貴金属を微細加工でき、高集積高誘電体デバイスの製造を可能にする電子薄膜材料のエッチング方法を提供する。

【解決手段】 エッチングガスとして、フッ素、塩素、臭素、臭化水素、トリフルオロプロモメタン、クロロフルオロカーボン、六フッ化硫黄、三フッ化窒素、三塩化ホウ素および四塩化ケイ素からなる群のうちの少なくとも1種と、ヘリウム、ネオン、アルゴン、クリプトン、酸素および窒素からなる群のうちの少なくとも1種とを組み合わせたものを用いて、遷移金属酸化物含有貴金属をエッチングする。遷移金属酸化物含有貴金属により不揮発性メモリの拡散防止層または下部電極を形成し、高集積強誘電体メモリを製造することができる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 第1の元素と第2の元素と酸素(O)とを含むと共に、第1の元素は白金(Pt)、イリジウム(Ir)、ルテニウム(Ru)、ロジウム(Rh)およびパラジウム(Pd)からなる群のうちの少なくとも1種であり、かつ第2の元素はハフニウム(Hf)、ジルコニウム(Zr)およびチタン(Ti)からなる群のうちの少なくとも1種を含む電子薄膜材料をエッチングする方法であって、

エッチングガスとして、ハロゲンガス若しくはハロゲン化ガスと反応促進ガスとを含むガスを用いることを特徴とする電子薄膜材料のエッチング方法。

【請求項2】 前記反応促進ガスとして、ヘリウム(He)、ネオン(Ne)、アルゴン(Ar)およびクリプトン(Kr)、酸素(O₂)および窒素(N₂)からなる群のうちの少なくとも1種を用いることを特徴とする請求項1記載の電子薄膜材料のエッチング方法。

【請求項3】 前記ハロゲンガス若しくはハロゲン化ガスとして、フッ素(F₂)、塩素(Cl₂)、臭素(Br₂)、臭化水素(HBr)、トリフルオロプロモメタン(CBrF₃)、クロロフルオロカーボン(CHF₃、CF₄、C₂F₆、C₃F₈、C₄F₁₀、CH₃Cl、CHCl₃、CCl₄、CCl₂F₂、CCl₃F、C₂Cl₂F₄、C₂Cl₂F₃)、六フッ化硫黄(SF₆)、三フッ化窒素(NF₃)、三塩化ホウ素(BCl₃)および四塩化ケイ素(SiCl₄)からなる群のうちの少なくとも1種を用いることを特徴とする請求項1記載の電子薄膜材料のエッチング方法。

【請求項4】 前記電子薄膜材料として、第1の元素をA、第2の元素をBとし、かつa、b、cをそれぞれ原子%で表した組成比としたとき、組成式がA_aB_bO_c(但し、90≧a≧60、15≧b≧2、4≦c、a+b+c=100)であるものを用いることを特徴とする請求項1記載の電子薄膜材料のエッチング方法。

【請求項5】 前記電子薄膜材料が誘電体キャパシタにおける下部電極として形成されるものであることを特徴とする請求項4記載の電子薄膜材料のエッチング方法。

【請求項6】 前記電子薄膜材料が不揮発性メモリにおけるトランジスタの不純物層上に形成されるシリコン(Si)またはタングステン(W)により形成されたプラグ層とキャパシタの下部電極との間に形成される反応防止層として形成されるものであることを特徴とする請求項4記載の電子薄膜材料のエッチング方法。

【請求項7】 薄膜が形成された基板を反応ガスを含む雰囲気中で加熱することを特徴とする請求項1記載の電子薄膜材料のエッチング方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、基板に形成された

り、特に遷移金属酸化物含有貴金属膜の加工を行うための電子材料のエッチング方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、強誘電体薄膜または高誘電体薄膜を用いた不揮発性メモリおよびDRAM(dynamic random access memory)の開発が活発に行われている。この不揮発性メモリは、上部電極と下部電極との間に強誘電性または高誘電性を有する誘電体膜を形成してなるキャパシタと、シリコン基板中のソース領域、ドレイン領域およびゲート電極(ワード線)とを含むトランジスタとにより1個のメモリセルが構成されている。

【0003】 図3は強誘電体メモリ具体的な構造を表したものである。この強誘電体メモリでは、p型シリコン基板100の表面に素子分離用のフィールド酸化膜101が選択的に設けられており、このフィールド酸化膜101で囲まれた領域にトランジスタ200が形成されている。このトランジスタ200は、p型シリコン基板100の表面に形成されたn⁺型ソース領域201およびn⁺型ドレイン領域202と、このn⁺型ソース領域201とn⁺型ドレイン領域202との間のp型シリコン基板100の表面にゲート絶縁膜102を介して形成されたゲート電極203とにより構成されている。

【0004】 一方、キャパシタ300はp型シリコン基板100上に例えば膜厚100nmの下部電極301、例えば膜厚120nmの強誘電体膜302および例えば膜厚100nmの上部電極303を順次積層して構成したものである。下部電極301および上部電極303はそれぞれ白金(Pt)またはイリジウム(Ir)などの貴金属により形成されている。また、強誘電体層302は例えばビスマス(Bi)系層状構造のペロブスカイト型強誘電体により形成される。

【0005】 強誘電体メモリの情報記録密度を増加させるためには、図3に示したようにトランジスタ200とキャパシタ300とを縦方向、すなわち、p型シリコン基板100の上面に垂直な方向に並べて配置した構造にする必要がある。そのためn⁺型ソース領域201の上部にはコンタクトホール105が設けられ、このコンタクトホール105内に例えば多結晶シリコンまたはタングステン(W)により形成されたプラグ層106が埋め込まれており、このプラグ層106を介してトランジスタ200のn⁺型ソース領域201とキャパシタ300の下部電極301とが電気的に接続されている。また、n⁺型ドレイン領域202の上部の層間絶縁膜103にはコンタクトホール104が設けられ、このコンタクトホール104を通じてビット線(BL)107とn⁺型ドレイン領域202とが接続されている。ビット線107は層間絶縁膜108により覆われている。

【0006】 ところで、このような構成の強誘電体メモリセルを作製する場合、キャパシタ300の電極間の絶

のために酸化雰囲気中において600～800℃の高温の熱処理を行う必要がある。このときプラグ層106を構成する多結晶シリコンまたはタングステンが下部電極301に熱拡散し、そのシリコンまたはタングステンが下部電極301の表面近傍で酸化されることにより、下部電極301の導電性が失われたり、シリコンまたはタングステンが更に強誘電体層302に拡散し、キャパシタ300の特性を著しく劣化させてしまうという問題がある。

【0007】そこで、このようなシリコンなどの拡散を防ぐために、下部電極31とプラグ層16との間に例えば窒化チタン(TiN)などの窒化物系の材料からなる薄膜(拡散防止層)を形成する技術が報告されている(応用物理学会講演予稿集、1995年春、30p-D-20および30p-D-10)。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、窒化物系の膜は、酸化雰囲気中において高温の熱処理を行うと酸化され、導電性を失うという問題がある。すなわち、窒化物系の薄膜からなる拡散防止層は、耐熱性が不足し、耐酸化性に不適であり、実用的ではない。そのため、これまで強誘電体層にピスマス系層状構造の強誘電体を用いたキャパシタは報告されておらず、このようなキャパシタの構造を有する高集積の不揮発性メモリを製造することが困難であった。

【0009】そこで、現在、窒化物系の膜に代わって、例えばイリジウム(Ir)とハフニウム(Hf)と酸素(O₂)とからなるIr₈₀Hf₁₆O₄のような遷移金属酸化物含有貴金属膜を拡散防止層に用いることが考えられている。この遷移金属酸化物含有貴金属膜は、膜中の酸素により貴金属の自己拡散が抑制されているため、拡散防止層として用いることにより、プラグ層を構成しているシリコン(Si)またはタングステン(W)が下部電極に熱拡散することを防止できる。また、酸素との結合力が強力な遷移元素を含有していることにより、酸素がプラグ層中へ拡散してプラグ層が酸化されることを防止することができる。更に、この遷移金属酸化物含有貴金属膜は、貴金属が主体であるため、導電性は十分に確保されているという利点も有する。従って、このような遷移金属酸化物含有貴金属膜の微細加工が可能であれば、強誘電体メモリや高誘電体メモリを製造することができる。

【0010】本発明はかかる問題点に鑑みてなされたもので、その目的は、遷移金属酸化物含有貴金属膜の微細加工が可能であり、高集積強誘電体デバイスおよび高集積高誘電体デバイスの製造を可能にする電子薄膜材料のエッチング方法を提供することにある。

【0011】

「課題を解決するための手段」本発明に係る電子薄膜材

ンガス若しくはハロゲン化ガスと反応促進ガスとを含むガスを用いることにより、遷移金属酸化物含有貴金属からなる電子薄膜材料の微細加工を行うものである。ハロゲンガス若しくはハロゲン化ガスとしては、フッ素(F₂)、塩素(Cl₂)、臭素(Br₂)、臭化水素(HBr)、トリフルオロブロモメタン(CBrF₃)、クロロフルオロカーボン(CHF₃、CF₄、C₂F₆、C₃F₈、C₄F₁₀、CH₃Cl、CHCl₃、CCl₄、CCl₂F₂、CCl₃F、C₂Cl₂F₄、C₂Cl₂F₃)、六フッ化硫黄(SF₆)、三フッ化窒素(NF₃)、三塩化ホウ素(BCl₃)および四塩化ケイ素(SiCl₄)からなる群のうちの少なくとも1種を含むガスが、また、反応促進ガスとしては、ヘリウム(He)、ネオン(Ne)、アルゴン(Ar)、クリプトン(Kr)、酸素(O₂)および窒素(N₂)からなる群のうちの少なくとも1種を含むガスが用いられる。

【0012】本発明による電子薄膜材料のエッチング方法では、エッチングガスとして、反応促進ガスとハロゲンガス若しくはハロゲン化ガスとを含むガスを用いているため、エッチング速度が速くなり、遷移金属酸化物含有貴金属の薄膜を容易に微細加工することが可能になる。

【0013】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について図面を参照して詳細に説明する。

【0014】本実施の形態に係る電子材料のエッチング方法は、第1の元素(貴金属元素)と第2の元素(遷移金属元素)と酸素とを含む遷移金属酸化物含有貴金属の微細加工を行うものである。ここで、第1の元素は白金(Pt)、イリジウム(Ir)、ルテニウム(Ru)、ロジウム(Rh)およびパラジウム(Pd)からなる群のうちの少なくとも1種、第2の元素はハフニウム(Hf)、ジルコニウム(Zr)およびチタン(Ti)からなる群のうちの少なくとも1種である。この遷移金属酸化物含有貴金属の組成式は、第1の元素をA、第2の元素をBとすると、A_xB_yO_cで表される。

【0015】ただし、a、b、cは、それぞれ原子%で表した組成であり、90≧a≧60、15≧b≧2、4≦c(a+b+c=100)の範囲内の値である。これらの範囲内の値であることにより、上述の電子材料は、金属と同様の良好な導電性を保持することができる。

【0016】本実施の形態では、まず、基板例えばシリコン基板上にスパッタリング法により、例えばイリジウムとハフニウムと酸素とからなる遷移金属酸化物含有貴金属薄膜(組成式はIr₈₀Hf₁₆O₄)を形成し、これを平行平板型リアクティブスパッタリング装置の基板ホルダに設置する。

【0017】次いで、基板ホルダ上の試料に対して高周波電圧を印加すると共にエッチングガスを導入し、

素(HBr)、トリフルオロブロメタン(CBrF₃)、クロロフルオロカーボン(CHF₃、CF₄、C₂F₆、C₃F₈、C₄F₁₀、CH₃Cl、CHCl₃、CCl₄、CCl₂F₂、CCl₃F、C₂Cl₂F₄、C₂Cl₂F₃)、六フッ化硫黄(SF₆)、三フッ化窒素(NF₃)、三塩化ホウ素(BCl₃)および四塩化ケイ素(SiCl₄)からなる群のうちの少なくとも1種のハロゲンガス(若しくはハロゲン化ガス)、並びにヘリウム(He)、ネオン(Ne)、アルゴン(Ar)、クリプトン(Kr)、酸素(O₂)および窒素(N₂)ガスのうちの少なくとも1種の反応促進ガスとを含むガスを導入する。

【0018】続いて、投入電力、ガス流量およびエッチング圧力を所定の値に調節したのち、シリコン基板を所定の温度(使用した遷移金属のハロゲン化物の沸点付近の温度)まで加熱してリアクティブイオンエッチングを行う。リアクティブイオンエッチングは、各種反応ガスの作用とスパッタリング作用により、加工すべき膜とその下地との間のエッチング速度比(選択比)の制御および異方性エッチングが可能である。

* 20

化合物	融 点	沸 点
HfF ₄		968℃(昇華)
HfCl ₄		316℃(昇華)
HfBr ₄		322℃(昇華)
HfI ₄		400℃(昇華)
ZrF ₄		600℃(昇華)
ZrCl ₄	473℃(25atm)	331℃(昇華)
ZrBr ₄	450℃(15atm)	357℃(昇華)
ZrI ₄	499℃(6.3atm)	431℃(昇華)
TiF ₄		280℃(昇華)
TiCl ₄	-25℃	
TiBr ₄	39℃	136.4℃
TiI ₄	150℃	377℃
NbF ₅	80℃	235℃
NbCl ₅	204.7℃	254℃
NbBr ₅	265.2℃	361.6℃
NbI ₅	327℃	347℃
TaF ₅	96.8℃	229.5℃
TaCl ₅	216℃	242℃
TaBr ₅	392℃	
TaI ₅	265℃	348.8℃

【0021】本実施の形態では、貴金属と4A族または5A族の遷移金属との合金である遷移金属酸化物含有貴金属薄膜を、反応ガスとしてハロゲンガスまたはハロゲン化ガスを用いてエッチングしているので、貴金属のみをエッチングする場合よりも加工が極めて容易である。

【0022】また、反応促進ガスを同時に導入することにより、励起状態、すなわち高温状態で薄膜表面から遷移金属原子、分子およびクラスターが脱離する。この脱離した原子、分子およびクラスターと反応ガスとが反応して遷移金属のハロゲン化物が生成される。このとき

*【0019】本実施の形態では、エッチング中、ハロゲンガス若しくはハロゲン化ガスと遷移金属とが反応してハロゲン化遷移金属が形成される。ハロゲン化遷移金属は、その沸点に達すると昇華する。例えば、ハフニウム塩化物である塩化ハフニウム(HfCl₄)は、加熱すると316℃で昇華する。また、同様に他のハフニウムハロゲン化物、ジルコニウムおよびチタンが属する4A族ならびにタンタルおよびニオブ等の5A族のハロゲン化物も、表1に示したように、加熱すると簡単、かつ安定して昇華または気化する。これに対して、従来キャパシタの下部電極または拡散防止層に用いられてきた貴金属のハロゲン化物には昇華性がない。例えば、白金の塩化物(塩化白金; PtCl₂)は、加熱すると581℃で蒸発しないで白金と塩素に解離してしまう。また、塩化イリジウム(IrCl₃)の場合においても763℃で昇華または気化しないで分解してしまう。このため貴金属単体のエッチング加工は容易ではなかった。

【0020】

【表1】

40※いる場合には、昇華または気化して基板上から遷移金属が一部除去されてエッチングが進行する。

【0023】更に、シリコン基板を100～300℃の温度で加熱することにより、薄膜表面が作製された遷移金属ハロゲン化物の沸点により速く到達するため、エッチング速度が高められる。

【0024】このようにしてエッチングを行うことができる遷移金属酸化物含有貴金属は例えば強誘電体メモリの拡散防止層として使用することができる。

【0025】図1は遷移金属酸化物含有貴金属の拡散防止

を表したものである。この強誘電体メモリでは、p型シリコン基板10の表面に素子分離用のフィールド酸化膜11が選択的に設けられており、このフィールド酸化膜11で囲まれた領域にトランジスタ20が形成されている。トランジスタ20は、p型シリコン基板10の表面に設けられたn'型ソース領域21、n'型ドレイン領域22およびこのn'型ソース領域21とn'型ドレイン領域22との間のp型シリコン基板10の表面にゲート絶縁膜12を介して設けられたワード線としてのゲート電極23とにより構成されている。

【0026】キャパシタ30は、p型シリコン基板10上に、p型シリコン基板10に対してトランジスタと垂直になるように配置されており、例えば膜厚100nmの白金(Pt)により形成された下部電極31、例えば膜厚120nmのビスマス(Bi)系層状結晶構造酸化物により形成された強誘電体膜32および例えば膜厚100nmの白金(Pt)により形成された上部電極33を順次積層して構成したものである。

【0027】トランジスタ20とキャパシタ30の間の層間絶縁膜13にコンタクトホール14が設けられ、このコンタクトホール14内に例えば多結晶シリコン(Si)またはタングステン(W)により形成されたプラグ層15が埋め込まれおり、このプラグ層15を介してトランジスタ20のn'型ソース領域21とキャパシタ30の下部電極31とが電気的に接続されている。

【0028】このキャパシタ30と層間絶縁膜13との間には例えば膜厚50nmのIr₈₀Hf₄O₁₆などの遷移金属酸化物含有貴金属薄膜により形成された拡散防止層34が設けられており、プラグ層15を構成している物質(多結晶シリコン、タングステン)のキャパシタへの熱拡散を防止している。更に、拡散防止層34と下部電極31との間には例えばチタン(Ti)により形成された接合層35が設けられている。

【0029】また、遷移金属酸化物含有貴金属薄膜を図2に示したようにキャパシタ30の下部電極に用いることもできる。図2に示したキャパシタ30は、例えば膜厚100nmのIr₈₀Hf₄O₁₆により形成された下部電極31aと、ビスマス(Bi)系層状構造のペロブスカイト型強誘電体により形成された強誘電体層32と、例えば白金(Pt)により形成された上部電極33とにより構成されている。このキャパシタ30では、下部電極31aとして加工性に優れた遷移金属酸化物含有貴金属薄膜を用いているので、下部電極31aを容易に微細加工できることに加えて、遷移金属酸化物含有貴金属薄膜は拡散防止層の役割も果たすため、別に拡散防止層および接合層を必要としない。

【0030】本実施の形態に係る電子薄膜材料のエッチング方法によれば、ハロゲンガス(若しくはハロゲン化合物)と反応促進ガスを組み合わせて遷移金属酸化物

エッチング速度が速くなり微細加工が可能になる。そのため反応室の側壁への付着物も大幅に低減させることができる。また、この方法を不揮発性メモリの拡散防止層や誘電体キャパシタの下部電極を形成する際に適用することにより、高集積誘電体デバイスを作製することが可能になる。

【0031】

【実施例】更に、本発明の具体的な実施例について説明する。なお、以下の実施例においては、遷移金属酸化物含有貴金属薄膜(Ir₈₀Hf₅O₁₅)をエッチングする場合について説明する。

【0032】(第1の実施例)本実施例では、まず、シリコン基板上にスパッタリング法によって遷移金属酸化物含有貴金属薄膜(Ir₈₀Hf₅O₁₅)を形成し、これを平行平板型リアクティブエッチング装置の基板ホルダ上に用意した。

【0033】次いで、高周波電源の出力を75Wとして、反応促進ガスとしてアルゴン(Ar)、ハロゲンガスとして塩素(Cl₂)を導入した。このときのガスの流量はそれぞれ50sccm、2.9sccmとし、エッチング圧力を30mTorrとなるように調節して遷移金属酸化物含有貴金属薄膜のエッチングを行った。

【0034】上述の方法で行ったエッチングにおいては、8.8nm/分というエッチング速度が得られた。一方、比較例として、実施例1と同一の膜について、同一の手法を用いてアルゴンガスのみを導入してエッチングを行ったところ、7.8nm/分のエッチング速度であった。

【0035】これらの結果より、塩素によりエッチングが促進されていることが分かった。すなわち、アルゴンをスパッタリングすることにより薄膜表面から励起状態で脱離したハフニウム原子が塩素と反応して塩化ハフニウム(HfCl₄)となり、この塩化ハフニウムが昇華していることが分かった。

【0036】(第2の実施例)本実施例では、まず、スパッタリング法によってシリコン基板上に遷移金属酸化物含有貴金属薄膜(Ir₈₀Hf₅O₁₅)を形成した後、この基板を平行平板型リアクティブエッチング装置の基板ホルダ上に用意した。

【0037】次いで、高周波電源の出力を75Wとして、反応促進ガスとしてアルゴン(Ar)、ハロゲンガスとして塩素(Cl₂)を導入した。このときのガスの流量はそれぞれ33sccm、20sccmとし、圧力を30mTorrとなるように調節して、シリコン基板を300℃に加熱した後、遷移金属酸化物含有貴金属薄膜のエッチングを行った。

【0038】上述の方法で行ったエッチングにおいては、10.0nm/分というエッチング速度が得られた。一方、比較例として、実施例1と同一の膜について

いでエッチングを行ったところ、4.9nm/分のエッチング速度であった。これは、基板を加熱した場合に、プラズマ照射に加えて基板加熱を施すことにより、薄膜表面が塩化ハフニウム(HfCl_4)の昇華温度に達することによりエッチングが促進されたためであると考えられる。また、薄膜がイリジウム(Ir)膜の場合には、基板加熱を行ってもエッチング促進効果は観測されなかった。

【0039】以上の結果から、基板を加熱して塩化ハフニウム(HfCl_4)の昇華温度に達すると、塩化ハフニウム(HfCl_4)の昇華がより促進されることが分かった。

【0040】(第3の実施例)本実施例では、まず、誘電体キャパシタを用意した。すなわち、表面酸化膜を除去したシリコン基板上に、膜厚20nmのチタン(Ti)膜をスパッタリング法で蒸着して接合層を形成したのち、同じくスパッタリング法により拡散防止層としての膜厚100nmの $\text{Ir}_{80}\text{Hf}_{5}\text{O}_{15}$ (組成は原子%)膜と下部電極としての膜厚20nmのイリジウム(Ir)膜を成膜した。次いで、このIr膜の上に $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ 膜をゾルーゲル法により成膜して、層状ペロブスカイト型構造を有する強誘電体層を形成した。この成膜は、 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ の原料溶液を回転塗布して塗膜を成膜したのち、塗膜を乾燥させ、赤外線アニール炉内で酸素雰囲気中において760℃の温度で30分間加熱してRTA(Rapid Thermal Annealing)を行い $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ を結晶化させる方法で行った。所望の膜厚を得るために、上記の回転塗布、乾燥および加熱の各工程をこの順序で2回繰り返して行い、更に、酸素雰囲気中において800℃で1時間加熱して $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ の結晶化を促進させ、膜厚120nmの $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ 膜を得た。続いて、スパッタリング法により膜厚100nmのRu(ルテニウム)膜を上部電極として成膜した。そののち、酸素雰囲気中において500℃で30分間加熱して、上部電極と強誘電体膜との密着性を向上させた。その際、Ru膜は部分的に酸化されて酸化ルテニウム(RuO)に変化した。

【0041】このようにして形成したキャパシタ構造上にSOG(Spin On Glass)膜を1μm成膜し、さらにその上にフォトレジストを1μm成膜した。次いで、フォトレジスト膜のパターン形成を行ったのち、SOG膜のエッチングを行い、フォトレジスト膜を除去してRuO膜が部分的にSOG膜に被覆されるようにした。このエッチングは、平行平板型リアクティブエッチング装置を用いて、反応促進ガスとしてアルゴン(Ar)ガスを、ハロゲン化ガスとして四フッ化メタン(CF_4)ガスをそれぞれ流量30sccmで導入して行った。なお、投入電力は75W、エッチング圧力は30mTorrとした。

ったSOG膜をマスクとしてRuO膜のエッチングを行った。このエッチングは、先のエッチングと同一の平行平板型リアクティブエッチング装置を用いて同じ条件で行った。但し、エッチングガスには酸素(O_2)と塩素(Cl_2)とを用い、流量はそれぞれ50sccm、5sccmとした。

【0043】更に、再度フォトレジストを2μm成膜してパターン形成したのち、同じ装置を用い、第1の実施例と同一の条件で $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ 膜のエッチングを行った。すなわち、高周波電源の出力を75Wとして、反応促進ガスとしてアルゴン(Ar)、ハロゲンガスとして塩素(Cl_2)をそれぞれ流量50sccm、2.9sccmで導入すると共に、エッチング圧力を30mTorrとなるように調節してエッチングを行った。

【0044】そののち、同じ装置を用い、同じ条件でIr膜、 $\text{Ir}_{80}\text{Hf}_{5}\text{O}_{15}$ 膜およびTi膜を順次エッチングした。最後にフォトレジスト膜を除去することにより強誘電体キャパシタ構造を完成させた。

【0045】このようにして作製されたキャパシタ中の貴金属Ir膜の厚さは、従来の貴金属のみからなる電極を用いたキャパシタ中のIr膜の厚さの5分の1~10分の1程度であり非常に薄い。従って、エッチング過程において懸念されるダストの発生は極めて少なくなり、エッチング時の室内のクリーン度は格段に向上する。

【0046】なお、上記実施例においては、イリジウムとハフニウムと酸素とからなる遷移金属酸化物含有貴金属をエッチングした場合について説明したが、一般に、第1の元素と第2の元素と酸素とからなる電子薄膜材料膜(第1の元素は白金、イリジウム、ルテニウム、ロジウムおよびパラジウムからなる群のうちの少なくとも1種、第2の元素はハフニウム、ジルコニウムおよびチタンからなる群のうちの少なくとも1種)についても上記実施例と同様の結果を得ることができる。

【0047】

【発明の効果】以上説明したように本発明に係る電子材料のエッチング方法によれば、遷移金属酸化物含有貴金属をハロゲンガスまたはハロゲン化ガスと反応促進ガスを組み合わせて用いてエッチングを行うようにしたので、エッチング速度が高まりかつ容易に微細加工を行うことができ、よって貴金属のみからなる電極では困難であった高集積誘電体デバイスの製造が可能になるという効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施の形態に係るエッチング方法を適用する強誘電体メモリの構成を表す断面図である。

【図2】図1の強誘電体メモリのキャパシタの他の構成を表す断面図である。

【図3】従来の強誘電体メモリの構成を表す断面図であ

11

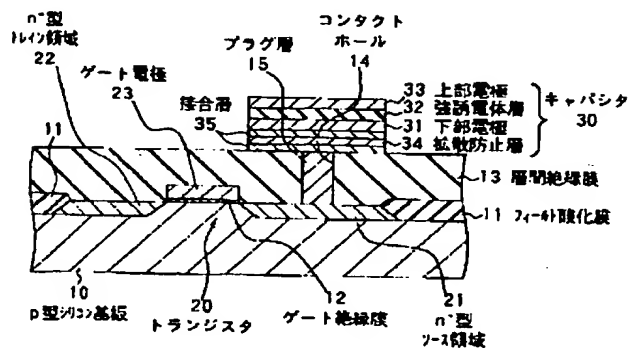
12

【符号の説明】

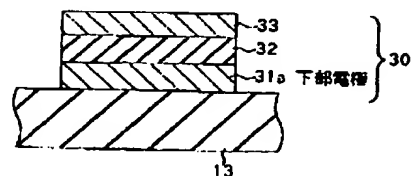
10…p型シリコン基板、11…フィールド酸化膜、12…ゲート絶縁膜、13…層間絶縁膜、14、15…コンタクトホール、16…プラグ層、21…n⁺型ソース

領域、22…n⁺型ドレイン領域、23…ゲート電極、31…下部電極、32…強誘電体層、33…上部電極、34…拡散防止層、35…接合層

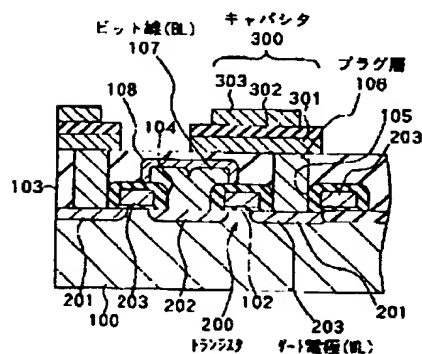
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁶

識別記号

FI

H01L 27/108

H01L 29/78

371

21/8242

21/8247

29/788

29/792

